Zur Kenntnis

des

p-Amidobenzylalkohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Rossée

aus Grünstadt (Rheinpfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1896.

Erlangen, 1896.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Fischer.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

I. Einleitung.

Der p-Amidobenzylalkohol entsteht, wie O. und G. Fischer[1]) gezeigt haben, beim Eintragen von p-Nitrobenzylacetat in salzsaure Zinnchlorürlösung. Durch Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure erhielten Friedländer und Henriques[2]) den o-Amidobenzylalkohol; in kleiner Menge wurde er auch erhalten beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zink und Salzsäure.

Bevor ich auf den o- und p-Amidobenzylalkohol selbst komme, mögen noch einige Details über die Darstellung des zu den Versuchen erforderlichen Materials, des o- und p-Nitrobenzylchlorids, Platz finden.

Das o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$ kann auf verschiedene Weise dargestellt werden.

Eine beträchtliche Menge entsteht beim Nitrieren von Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur neben Paraverbindung, während bei niederer Temperatur hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid sich bildet[3]). Eine zweite Methode beruht auf der Einwirkung von Chlor auf o-Nitrotoluol in der Hitze. Bei 200° wird Chlor glatt aufgenommen, es entsteht o-Nitrobenzylchlorid[4]). Der Schmelzpunkt der Orthoverbindung liegt bei 48—49°, der der Paraverbindung bei 71°.

Bis vor wenigen Jahren wurde über die beiden Amido-

---

1) Ber. XXIV, 724.
2) Ber. XV, 2109.
3) Ber. XVI, 1232. XVII, 395. 1074.
4) Ber. VIII, 1102.

benzylalkohole verhältnismässig wenig gearbeitet, was seine Ursache darin findet, dass ihre Darstellung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Die Versuche von Eugen Fischer[1]), das o-Nitrobenzylchlorid und damit auch den o-Nitrobenzylalkohol leichter herzustellen, waren für den o-Amidobenzylalkohol massgebend, dessen Studium besonders zur Herstellung ringförmig konstruierter Körper von Interesse war. Sein Verfahren bestand darin, den o-Nitrobenzylalkohol durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit Natriumbenzoat in wässriger Lösung[2]) und Verseifen des erhaltenen o-Nitrobenzylbenzoats mittels alkoholischer Kalilauge zu erhalten. Noch mehr vereinfacht wurde die Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols durch C. Paal und Bodewig[3]), welche denselben darstellten, indem sie aus o-Nitrobenzylchlorid durch 8 - 10 stündiges Kochen mit essigsaurem Natron o-Nitrobenzylacetat herstellten und dasselbe mit siedender Schwefelsäure verseiften.

Friedländer und Henriques[4]) fanden, dass o-Nitrobenzaldehyd von concentrierter, wässriger Natronlauge, schon in der Kälte, leicht gespalten wird in o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure. Auch aus p-Nitrobenzaldehyd gelang es mit Natronlauge, den p-Nitrobenzylalkohol zu erhalten[5]).

Das jüngste und einfachste Verfahren zur Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols stammt von Söderbaum und Widmann[6]), welche genau einzuhaltende Mengenverhältnisse von o-Nitrobenzylchlorid, entwässertem Kaliumcarbonat und Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler kochen, wobei nach dem Erkalten der o-Nitrobenzylalkohol nadelförmig zurückbleibt und nach der Krystallisation aus Benzol eine

1) Ber. XXII, 788.
2) Ber. XXV, 2962.
3) Ber. XV, 2961.
4) Ber. XIV, 2804.
5) Basler Ber. XVI, 2715.
6) Ber. XXV, 3290,

Ausbeute liefert, welche ca. 80 % des angewandten Chlorids beträgt. P-Nitrobenzylchlorid wird, wie später beschrieben, nach demselben Verfahren zu p-Nitrobenzylalkohol verarbeitet. Schon früher erhielt man p-Nitroalkohol aus dem Acetat $C_2H_3O_2 \cdot C_7H_6(NO_2)$ mit wässrigem Ammoniak[1]) bei 100°. Eine andere Darstellungsweise war durch Zugabe von 35 Teilen Natronlauge (von 15 %) zu der heissen Lösung von 20 Teilen p-Nitrobenzylacetat in 40 Teilen Spiritus und nachheriges Eingiessen in 200 Teile Eiswasser möglich.

Vergleichen wir die drei Nitroalkohole, so finden wir, dass o-Nitrobenzylalkohol in langen, feinen Nadeln bei 74° schmilzt, während die Para-Verbindung einen höhern Schmelzpunkt bei 93° zeigt. Beide Verbindungen sind schwer löslich in Wasser. Der o-Nitroalkohol zerfällt bei derDestillation mit wässriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure. Der p-Nitrobenzylalkohol liefert beim Behandeln mit Benzol und Vitriolöl, Dinitrodibenzylbenzol $C_{20}H_{16}(NO_2)_2$ und p-Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}(NO_2)$.

Becker[2]) zeigt die Darstellung des m-Nitrobenzylalkohols:

Er trägt unter Abkühlen 2 Teile m-Nitrobenzylaldehyd in eine Lösung von 1 Teil Kalilauge in 6 Teilen Wasser ein, lässt über Nacht stehen und extrahiert dann mit Aether. Lange, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 27°.

Von den drei Verbindungen hat also die Paraverbindung den höchsten Schmelzpunkt.

m-Nitrobenzylalkohol		Schmelzpunkt	27°
o-	„	„	74°
p-	„	„	93°.

1) Beilstein, Ruhlberg A. 147, 343.
2) Ber. XV, 2090.

So war, nachdem der o-Nitrobenzylalkohol ohne Schwierigkeit in grösserer Menge herstellbar war, auch der o-Amidobenzylalkohol leicht zu gewinnen.

Friedländer und Henriques[1]) reducierten ihn mit Zink und Salzsäure in verdünnter, alkoholischer Lösung bei Eiskühlung. Sie erhielten dabei den o-Amidobenzylalkohol aus Ligroin in Blättchen vom Schmelzpunkt 82°; der p-Amidobenzylalkohol hat den Schmelzpunkt 65°.

Der o-Amidobenzylalkohol destilliert bei Atmosphärendruck zum grössten Teil unzersetzt. Der Siedepunkt liegt bei 270—280°. Unter vermindertem Druck (5—10 mm) siedet[2]) der Alkohol unzersetzt bei 160°.

C. Paal und Laudenheimer[2]) stellten im hiesigen chemischen Institut eine grosse Anzahl Condensationsprodukte des o-Amidobenzylalkohols mit Aldehyden und Ketonen her und erhielten grösstenteils gut krystallisierende Verbindungen.

Mit den Aldehyden reagiert derselbe in den meisten Fällen nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2(OH)\end{cases} + COH \cdot R = C_6H_4\begin{cases}N = CH \cdot R\\CH_2(OH)\end{cases} + H_2O.$$

Zu den Versuchen benutzten sie von den Aldehyden: Formaldehyd, Chloral, Akrolëin, Furfurol, Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd und mehrere andere. Die so erhaltenen Condensationsprodukte erwiesen sich gegen Alkalien beständig, wurden aber durch Mineralsäuren leicht in die Componenten gespalten.

Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der o-Amidobenzylalkohol gegen Ketone, von denen versucht wurden:

---

1) Ber. XV, 2109.

2) Paal, Laudenheimer Ber. XXV, 2968.

Aceton, Acetessigester, Benzoin und Benzil und einige andere. Von den angeführten Ketonen reagierte nur das Aceton in glatter Weise, indem sich der o-Amidobenzylalkohol mit ihm unter Wasseraustritt ausserordentlich leicht zu i-Propylen-o-Amidobenzylalkohol $(CH_3)_2C=N-C_6H_4\cdot CH_2OH$ vereinigt von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} N = CR_2 \\ CH_2OH. \end{cases}$$

Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol entsteht Thiocumazon C_8H_7NSO.

II. Darstellung des p-Nitrobenzylalkohols und Reduktion desselben in p-Amidobenzylalkohol.

Als Ausgangsmaterial diente p-Nitrobenzylchlorid. Dasselbe wurde analog dem o-Nitrobenzylchlorid nach den Angaben von Söderbaum und Widmann [1]) mit genau einzuhaltenden Mengenverhältnissen entwässerten Kaliumcarbonats und Wassers 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich nach dem Erkalten neben weissem, nadelförmig auskrystallisierten p-Nitrobenzylalkohol eine braune, harzige Masse abschied. Nach dem Abfiltrieren in verdünntem Alkohol mit Tierkohle lange gekocht, scheidet sich nach dem Verdunsten des Alkohols der p-Nitrobenzylalkohol als hellgelbe, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 90—95° aus, die sich am Lichte gelblich rot färbt. 50 gr angewandten p-Nitrobenzylchlorids ergaben ca. 27 gr p-Nitrobenzylalkohol. Der so erhaltene p-Nitrobenzylalkohol konnte direkt zur Reduktion verwendet werden und wurde nach dem in der Fabrik von Kalle & Co. entdeckten Verfahren [2]) in neutraler

---

1) Ber. XXVII, 3290.
2) Ber. XXVIII, 880.

wässriger Lösung mit Zinkstaub und Chlorcalcium reduciert. Um gute Ausbeute zu erhalten, lohnt es sich, mit kleinen Quantitäten zu arbeiten, ungefähr nach folgendem Verfahren: In ein siedend heisses Gemisch von 100 gr Wasser, 2 gr Chlorcalcium und 15 gr Zinkstaub werden 5 gr Nitroalkohol, mit weiteren 5—10 gr Zinkstaub gemengt, allmählich eingetragen und tüchtig umgeschüttelt. Nach halbstündigem Kochen wird die Lösung filtriert, der Zinkstaub heiss ausgewaschen und durch Natriumcarbonat der Kalk gefällt. Schon in der Wärme fallen aus der Lösung als rote Nebenprodukte Azoxy- resp. Azokörper und Hydrazokörper aus, von denen man abfiltriert. Durch starkes Aussalzen und Ausäthern erhält man nach dem Trocknen und vollständigen Verdunsten des Aethers eine ölige Masse, die bald fest wird als ein gelblich krystallinisches Produkt von p-Aminobenzylalkohol, der nach dem Auswaschen mit Benzol den Schmelzpunkt 60—65° zeigt. Vorteilhaft ist es, die Lösung auch nach mehrtägigem Stehen öfter auszuäthern, da immer noch kleine Mengen eines allerdings unreineren Amidobenzylalkohols erhältlich sind. Die ätherische Lösung ist zuerst hellgelb, bei öfterem Ausschütteln wird sie rot und zuletzt grün. Sie mit Tierkohle zu entfärben, schien nicht ratsam. Es wurde auch versucht, Chloroform zum Ausschütteln zu benutzen, aber mit negativem Resultate, da man so nach dem Trocknen und Verdunsten vorzüglich die sich bei der Reduktion immer bildenden roten Nebenprodukte erhielt. Aus 5 gr Nitroalkohol ergab die Reduktion und nachheriges Ausäthern 2 gr Aminoalkohol. Das Rohprodukt konnte zur vollständigen Reinigung im Vacuum fraktioniert werden, wobei sich der grösste Teil unter Dunkelfärbung zersetzte, und sich in der Vorlage ein zähflüssiges Oel absetzte, das bald fest wurde als reiner, diamantglänzender Amidobenzylalkohol. Da mit der Fraktionierung grosse Verluste verbunden, wurde der Alkohol durch Lösen in kaltem Wasser, in dem er leicht löslich ist, von den Verunreinigungen befreit. Ein Teil des p-Aminobenzylalkohols konnte durch

Ausschütteln mit Benzaldehyd und noch besser mit Salicylaldehyd isoliert werden.

Die Benzylidenverbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den von O. Fischer[1]) angegebenen Schmelzpunkt 67—68°.

Der Aminoalkohol ist ungemein reaktionsfähig, so reagiert er analog dem o-Amidobenzylalkohol schon in verdünnter, wässriger Lösung mit Aldehyden, Benzaldehyd und Salicylaldehyd glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases} + COHR = C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\N = CHR\end{cases} + H_2O.$$

Es sei mir noch gestattet, einiger anderer Reduktionsverfahren zu gedenken, so mit Zinn und Salzsäure, Eisenvitriol mit Natronlauge. Die Ausbeuten an reinem Alkohol waren sehr gering. Es blieb meistens ein roter Körper zurück, dessen Schmelzpunkt weit über 100° lag.

III. Condensationen des p-Amidobenzylalkohols.

Von den Derivaten des p-Amidobenzylalkohols sind bis jetzt eingehender untersucht worden die Benzyliden- und Benzoylverbindung.

In vorliegender Arbeit wird berichtet das Verhalten folgender Aldehyde gegen p-Amidobenzylalkohol: Benzaldehyd, Salicylaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd, die Reduktion der Benzyliden- und Oxybenzylidenverbindung, die Benzoyl- und Acetylbenzoylverbindung, die Reduktion des Amidobenzylalkohols und seine Ueberführung in p-Diamidodibenzylsulfid; ferner über die sich bei der Reduktion des Nitroalkohols mit Zink-

1) Ber. XXVIII, 881.

staub bildenden Nebenprodukte als Azo- und Hydrazokörper; endlich über das Anhydrid des p-Amidobenzylalkohols.

Mit wenigen Ausnahmen sind die Condensationsprodukte mit Aldehyden gut krystallisierende Verbindungen, die durch Mineralsäuren leicht in ihre Componenten gespalten werden. Mit m- und p-Nitrobenzaldehyd war es nicht möglich, ein wohldefiniertes Produkt zu isolieren. Es bildeten sich meistens harzige Reaktionsprodukte, gelbliche Krystalle, untermischt mit braunrotem Oel, das sich auch durch Aufstreichen auf Thon nicht entfernen liess.

Condensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$

Analog der Benzylidenverbindung [1]) wurde o-Nitrobenzyliden-p-Amidobenzylalkohol dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Componenten in schwach alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten neben einer roten, festen Masse goldgelbe Nädelchen, die in Essigäther mit dunkelroter Farbe löslich, auf vorsichtigen Zusatz von Ligroin als federförmige, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 136° erhalten werden, die sich am Lichte leicht dunkel färben. In Essigäther, Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, schwerer in Ligroin, Aether und Benzol. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2251 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 732 mm Druck 22 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3$

	Gefunden
$N = 10{,}94\%$	$10{,}86\%$.

1) Ber. XXVIII, 881.

o-Oxybenzyliden-p-Amidobenzylalkohol.

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$

Molekulare Mengen des p-Amidobenzylalkohols und Salicylaldehyds wurden etwa 1 Stunde am Wasserbade digeriert. Unter Wasserabspaltung trübt sich die Masse. Am besten gibt man zuerst nur die Hälfte des Aldehyds zu und dann nach dem Abfiltrieren des schon gebildeten Condensationsproduktes der Mutterlauge den Rest, da man sonst leicht schmierige Produkte erhält. Das gelbe Krystallpulver restiert nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist als prachtvolle goldgelbe Tafeln oder flache Prismen vom Schmelzpunkte 155—156°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1530 gr Substanz gaben 8,8 ccm bei 728 mm und 17° C.

0,1852 gr Substanz gaben

0,5029 gr Kohlensäure und

0,1046 gr Wasser.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ N = CHC_6H_4OH \end{cases}$

		Gefunden
N	= 6,17 %	6,38 %
C	= 74,01 „	74,02 „
H	= 5,72 „	6,26 „

IV. Benzoyl-p-Amidobenzylalkohol.

$C_6H_4 \cdot CH_2OHNH \cdot COC_6H_5.$

Benzoylchlorid wirkt derart ein, dass der Benzoylrest C_6H_5CO an Stelle eines Amidwasserstoffes eintritt, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Amidoalkohol in kaltem Wasser lösen, abfiltrieren, mit Natronlauge alkalisch machen, darauf unter Eiskühlung tropfenweise frisch fraktioniertes Benzoylchlorid im Ueberschuss. Die Mischung muss während

der Operation alkalisch sein. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wurden die feinen, weissen Nädelchen, die noch stark nach Benzoësäure rochen, an der Luft zur Vertreibung des Benzoylchlorids getrocknet und aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Substanz ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 151—152°.

Von Interesse war es zu erfahren, ob eine Mono- oder Dibenzoylverbindung vorliegt. Nach der Analyse scheint Erstere, bei Ueberschuss von Benzoylchlorid dargestellte Verbindung sicher zu sein.

0,2377 gr Substanz gaben 0,1239 H_2O und 0,6399 CO_2.

Berechnet für Monoverbindung $C_{14}H_{13}O_2N$

	Gefunden
C = 74,01 %	73,41 %
H = 5,73 „	5,76 „
N = 6,17 „	6,47 „

Berechnet für Dibenzoylverbindung $C_{21}H_{17}O_3N$

C = 76,13 %
H = 5,13 „
N = 4,23 „

V. Acetyl - Benzoylverbindung.

Die so dargestellte Benzoylverbindung vom Schmelzpunkte 151° wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Bei Zugabe von Wasser weisser Niederschlag, der zur Entfernung des Essigs mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade zeigte er den Schmelzpunkt 130—132°. Da der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol höher und nicht konstant wurde, wurde davon abgesehen, und das weisse krystallinische Produkt direkt analysiert.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$

		Gefunden		
		I.	II.	III.
C =	71,37	72,94	72,11	72,90
H =	5,57	6,40	6,93	6,97
N =	5,20	—	—	5,22

I.

0,1264 gr Substanz gaben
0,3383 gr Kohlensäure und
0,0731 gr Wasser

entsprechend:
72,94 % C
6,40 „ H.

II.

0,1542 gr Substanz gaben
0,4077 gr Kohlensäure und
0,0968 gr Wasser

entsprechend:
72,11 % C
6,93 „ H.

III.

0,1347 gr Substanz gaben
0,3601 gr Kohlensäure und
0,0852 gr Wasser

entsprechend:
72,90 % C
6,97 „ H

Substanz, mit Bleichromat verbrannt.

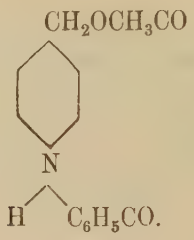
0,1482 gr Substanz lieferten bei 23° C und 736 mm Druck 7,1 ccm Stickstoff

entsprechend:	Berechnet:
N = 5,22 %	5,20 %.

Für die Benzoylverbindung ergibt sich

C = 74,01
H = 5,73
N = 6,17.

Nach der Analyse scheint eine andere Verbindung vorzuliegen, die den Essigrest CH_3CO am Hydroxylwasserstoff hat:



Essigsäureanhydrid wirkt auf p-Amidobenzylalkohol unter starkem Erwärmen ein, doch war es nicht möglich, wie es Söderbaum und Widmann[1]) je nach den Versuchsbedingungen beim o-Amidobenzylalkohol gefunden, den Acetamidobenzylalkohol, das Acetamidobenzylacetat und den Diacetamidobenzylalkohol zu erhalten.

VI. Ueberführung des p-Amidobenzylalkohols in p-Diamidodibenzylsulfid.

Wie schon früher gezeigt[2]), ist der p-Amidobenzylalkohol so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, dass er dadurch unter Umständen glatt in Di-p-Amidobenzylsulfid übergeht.

$$2\,NH_2C_6H_4CH_2OH + H_2S =$$
$$(NH_2C_6H_4CH_2)_2\,S + H_2O.$$

Amidobenzylalkohol in verdünnter Salzsäure lösen, abfiltrieren, mit Schwefelwasserstoff erst kalt, dann bei Wasserbadtemperatur sättigen, das Sulfid mit Alkali fällen. Mit Wasser mehrmals ausgekocht, schmilzt es bei 104—105°.

1) Ber. XXII, 1666.
2) Ber. XXVIII, 880.

Das Di-p-Amidobenzylsulfid hatten O. und G. Fischer[1]) bei der Reduktion des p-Nitrobenzylacetats vom Schmelzpunkt 79° mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten, indem sie in die Reduktionsflüssigkeit zur Fällung des Zinns Schwefelwasserstoff einleiteten; sie glaubten das salzsaure Salz des p-Amidobenzylalkohols und daraus mit Sodalösung den p-Amidobenzylalkohol zu erhalten, während, wie sich später herausstellte, die so gewonnene Verbindung grösstenteils aus Di-p-Amidobenzylsulfid bestand mit dem Schmelz-Punkt 95°, der dann bei 104 — 105° gefunden wurde.

Die damals dargestellten Salze und Verbindungen mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimmtaldehyd sind als reine Abkömmlinge des Sulfids zu betrachten.

0,1755 gr Substanz gaben 0,1681 Ba SO_4

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2S$	Gefunden
S = 13,11 %	13,10 %.

Ein Teil der Sulfidverbindung war in Wasser löslich. Derselbe wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und dann nochmals aufgekocht. Nach dem Erkalten schmutzig weisse Krystallmasse von niederem Schmelzpunkte als 104°.

Im Vacuum getrocknet, gaben

0,0921 gr Substanz 0,0672 Ba SO_4

entsprechend:

S = 9,99.

VII. Reduktion von p-Amidobenzylalkohol.

$$C_6H_4NH_2CH_2OH + 2H = C_6H_4NH_2CH_3 + H_2O.$$

P-Amidobenzylalkohol wurde in concentrierter salzsaurer Lösung mit metallischem Zinn reduciert und zur Vervollständigung der Reduktion auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das Gemisch in Wasser klar auflöste. Um aus der sauren Lösung das freie Amin zu gewinnen, versetzt man

1) Ber. 24, 724.

die warme Lösung mit Wasser und macht alkalisch. Man leitet dann bei vorgelegtem Kühler Wasserdampf in die heisse Flüssigkeit ein. Das Destillat wird, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Natronlauge erwärmt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben erhält man reines p-Toluidin. Bei der Reduktion des o-Amidobenzylalkohols mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung entsteht ausschliesslich o-Toluidin als ein bei 190 — 192° siedendes, basisches Oel.

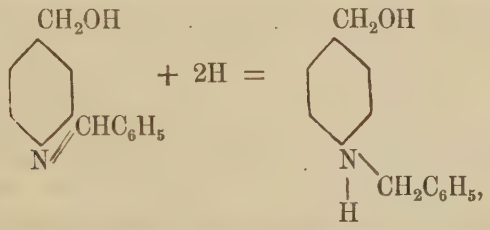
Direkt erhält man vorwiegend p-Toluidin bei stärkerer Reduktion von p-Nitrobenzylalkohol mit gekupfertem Zinkstaub, dessen Darstellung nach Bericht 17 Ref. 520 aus Zinkstaub mit 2 % Kupfersulfatlösung war. Der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit entzieht man das Amin durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern.

VIII. Reduktion des Benzyliden-p-Amidobenzylalkohols.

Bei der Darstellung der Benzylidenverbindung ist besonders auf die Reinheit des Benzaldehyds zu achten. Von Vorteil ist es, vor dem Gebrauch denselben mit concentrierter Sodalösung zu schütteln und mit Aether aufzunehmen. Nach dem Abdestillieren des Aethers gibt die Fraktion bei 179 — 180° reinen Benzaldehyd. Bei Verwendung des durch Benzoësäure verunreinigten Aldehyds erhielten wir in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform unlösliche Produkte, deren Schmelzpunkt weit über 100° lag. Diesselben gaben beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren den Geruch nach Benzaldehyd und bei Steigerung der Temperatur den Geruch nach Benzoësäure. Eine Spaltung in p-Amidoalkohol war, nachdem die saure Lösung mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen, auf Zugabe von Salicylaldehyd nicht zu bemerken, während die reine Benzylidenverbindung durch Mineralsäuren leicht in die Componenten gespalten wird.

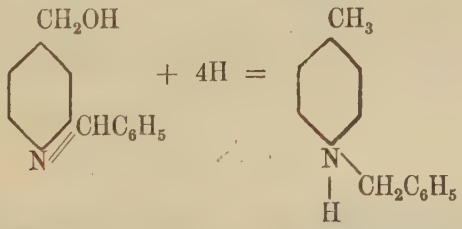
Die Benzylidenverbindung vom Schmelzpunkt 67 — 68° wurde in absolut alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium reduciert. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dunkelrot. Beim Eingiessen in Wasser milchige Trübung und nach kurzer Zeit Abscheidung eines roten Nebenproduktes, von dem abfiltriert wird. Aus der Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Aether ein Oel, das bald zu gelblich weissen, feinen Nädelchen erstarrt. Da ihr Schmelzpunkt mit dem der Benzylidenverbindung nahe zusammenlag, wurde das Reduktionsprodukt in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit etwas Natriumnitritlösung versetzt, wobei Trübung eintrat, während die Lösung der reinen Benzylidenverbindung klar blieb. Die Ausbeute war nur sehr gering und zur Verbrennung ungenügend.

Die Reduktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



welche Verbindung man als Benzyl-p-Amidobenzylalkohol bezeichnen könnte.

Oder:



Benzyl-p-toluidin, ein gelbes Oel vom Siedepunkt 312 bis 313°, das allmählich fest wird. Es bildet sich beim Behandeln einer Lösung von Benzyliden-p-Toluidin

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4CH_3$ in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (von 2 %).

Die Reduktion des Benzyliden-o-Amidobenzylalkohols wurde nach der von O. Fischer [1]) für Benzylidenanilin angegebenen Vorschrift mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt. Trotz öfteren Umkrystallisierens aus heissem Wasser und Behandeln mit verdünnter Essigsäure konnte der Benzylamidobenzylalkohol nicht analysenrein erhalten werden. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Nach C. Paal und Laudenheimer krystallisiert der Benzyl-o-amidobenzylalkohol aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln; er schmilzt unscharf bei ca 52°.

IX. Die Reduktion der Salicylaldehydverbindung wurde gleich der der Benzylidenverbindung ausgeführt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieben mit einem schwarzen Oel durchsetzte Krystalle zurück, welche durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von den Verunreinigungen befreit wurden. Der Rückstand löste sich leicht in Holzgeist, goldglänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt etwas niedriger lag als der der reinen Salicylaldehydverbindung bei ca 150°.

Dem Filtrate durch Essigsäure das ev. Phenol zu entziehen, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

X. Hier möchte ich noch eines Körpers gedenken, der mit dem p-Amidobenzylalkohol in engstem Zusammenhang steht und als Anhydrid desselben aufgefasst werden kann, veranschaulicht durch die Formel

$$C_6H_4 \diagdown \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} \left| \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \right| .$$

Zu seiner Darstellung wurde der reine Amidobenzylalkohol in Wasser oder Alkohol gelöst. Auf Zusatz eines Tropfens Eisessigs färbt sich die wasserklare Lösung gelb, darauf schon beim Erwärmen Ausscheiden eines weissen, flockigen Niederschlags, der abfiltriert und mit Wasser gut

1) Annal. 241. 328.

ausgewaschen wird. Da sich der Körper nicht umkrystallisieren liess, wurde er auf dem Wasserbad und im Vacuumexsiccator lange getrocknet.

Die Analysen ergaben:

I.

0,1305 gr Substanz gaben
0,0928 gr Wasser
0,3753 gr Kohlensäure.

Berechnet für C_7H_7N	Gefunden
C = 80 %	78,39
H = 6,66 %	7,89.

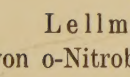
Der Körper wurde nochmals lange getrocknet und der Analyse unterworfen, die einen geringeren H-Gehalt ergab.

0,1226 gr Substanz gaben
0,0814 gr Wasser
0,3528 gr Kohlensäure,
entsprechend:
C = 78,46 %
H = 7,34 %.

Dass eine andere Verbindung als p-Amidobenzylalkohol vorliegt, ergibt sich aus den Löslichkeitsverhältnissen des neuen Körpers und dem viel höheren Kohlenstoffgehalt.

Berechnet für p-Amidobenzylalkohol:
C = 68,29 %

Lellmann und Stickel [1]) erhielten durch Reduktion von o-Nitrobenzylchlorid mit Zinn und Salzsäure das Anhydrid des o-Amidobenzylalkohols, das sie als Benzylenimid



bezeichneten.

XI. Wie bei der Darstellung des p-Amidobenzylalkohols schon erwähnt wurde, bilden sich bei der Reduktion des p-Nitrobenzylalkohols mittels Zinkstaub, Chlorcalcium und Wasser als Nebenprodukte Azo- und Hydrazokörper, die schon aus der heissen Reduktionsflüssigkeit ausfallen.

1) Ber. XIX, 1610.

Dem Azokörper käme folgende Formel zu:

$$OH{\cdot}CH_2 - C_6H_4N = N{\cdot}C_6H_4CH_2OH.$$

Der Körper war selbst im Sauerstoffstrom nur langsam verbrennbar.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1360 gr Substanz gaben
13,8 ccm N bei 17° und 744 mm Druck
0,1885 gr Substanz gaben
0,0970 gr Wasser
0,4817 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 69,42 %	69,70 %
H = 5,78 „	5,71 „
N = 11,57 „	11,52 „

Anm. Es handelt sich namentlich darum zu entscheiden, ob ein Azo- oder ein Hydrazokörper vorlag. Für einen Azokörper sprach schon die Färbung der Substanz, dann musste es aber auch durch die Analyse entschieden werden. Bei derselben kam es natürlich sehr genau auf den Wasserstoffgehalt an, und war dieser vor allen Dingen entscheidend. Beide Körper Azo- und Hydrazokörper unterscheiden sich im H-Gehalt so, dass die Hydrazoverbindung 0,78 % H mehr enthält. Im Folgenden seien die Berechnungen der beiden Verbindungen nebeneinander aufgestellt:

Azokörper, Schmelzpunkt 218°

$$OH{\cdot}CH_2 - C_6H_4N = N{\cdot}C_6H_4CH_2OH$$

14 C	= 168	= 69,42 %
14 H	= 14	= 5,78 %
2 N	= 28	= 11,57 %
2 O	= 32	= 13,22 %
	242	= 99,99 %

Hydrazokörper

$$OH{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4NH - NH{\cdot}C_6H_4CH_2OH$$

14 C	= 168	= 68,85 % C
16 H	= 16	= 6,56 % H
2 N	= 28	= 11,47 % N
2 O	= 32	= 13,11 % O
	244	= 99,99 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer an dieser Stelle für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dem Verlaufe vorliegender Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Rossée, geboren am 30. Mai 1870 als Sohn des verstorbenen Fabrikbesitzers Carl Philibert Rossée und seiner ebenfalls verstorbenen Gemahlin Helene geb. Kuhn zu Grünstadt in der Rheinpfalz, evangelischer Konfession, besuchte die Volks- und Lateinschule in Grünstadt, sodann von Herbst 1884 bis Herbst 1889 das humanistische Gymnasium in Darmstadt bis Oberprima incl. Sommer-Semester 1890 bis Winter-Semester 1891/92 besuchte ich die Julius-Maximilians-Universität Würzburg, von Sommer 1892 bis Sommer 1896 incl. war ich als Studierender der Chemie an der K. B. Friedrich-Alexanders Universität Erlangen immatrikuliert und bestand am 11. November 1896 die mündliche Prüfung.